典型抑制剂颜料对轨道交通用铝合金的腐蚀防护行为影响研究

林化强[1]，段文超[2, 3]，孙琳[1]，史洪微[2, *]，刘常升[3]，刘福春[2]，韩恩厚[2]

(1 中车青岛四方机车车辆股份有限公司，国家高速动车组总成工程技术研究中心，青岛 266111

2 中国科学院金属研究所中国科学院核用材料与安全评价重点实验室，沈阳 110016

3 东北大学材料科学与工程学院，沈阳 110819)

[摘要] 通过对比商业化的抑制剂颜料铬酸锶和改性多聚磷酸锶铝，研究了新型绿色抑制剂颜料-肉桂酸铈对轨道交通用 7XXX 铝合金的腐蚀抑制行为和含肉桂酸铈环氧涂层的腐蚀防护行为。浸泡实验的结果表明，肉桂酸铈和铬酸锶对铝合金的腐蚀具有优秀的抑制作用。极化曲线（PDS）的结果表明，改性多聚磷酸锶铝在浸泡初期对铝合金具有较强的腐蚀抑制能力，而这种腐蚀抑制能力在浸泡后期弱于肉桂酸铈和铬酸锶。研究了含有 1%以上 3 种抑制剂颜料环氧漆的腐蚀行为，电化学阻抗谱（EIS）结果表明，含有 1%肉桂酸铈的环氧涂层具有优秀的腐蚀防护能力。

[关键词] 肉桂酸铈；铝合金；抑制剂颜料；电化学阻抗谱；腐蚀抑制

Corrosion Protective Behaviour of Typical Inhibitor Pigments on Aluminium Alloy Used for Transportation

LIN Huaqiang[1], DUAN Wenchao[2, 3], SHI Hongwei[2, *], SUN Lin[1], LIU Changsheng[3], LIU Fuchun[2], HAN En-hou[2]

1 CRRC Qingdao Sifang CO., Ltd., National Engineering Technology Research Center for High-speed EMU, Qingdao 266111,China

2 Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016,China

3 School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819,China

Abstract: Compared with commercial anticorrosive pigments, i.e., strontium chromate and modified strontium aluminum polyphosphate, cerium cinnamate was studied as a green anticorrosive pigment for protection of 7XXX aluminium alloy used in transportation. The corrosion inhibition of cerium cinnamate on the alloy and corrosion protection behaviour of epoxy coatings containing cerium cinnamate were investigated. The immersion tests indicate that the corrosion inhibition effect of strontium chromate and cerium cinnamate is stronger than that of modified strontium aluminum polyphosphate. The results of polarization tests indicate that

资助项目：国家自然科学基金（No.51001109）和企业合作项目（SF/GY-梁字-2014-489）资助。

通讯作者. 史洪微，男，副研究员。研究方向为金属防护涂层。Tel: +86-24-23915895; 传真: +86-24-23894149 邮箱: hwshi@imr.ac.cn

although modified strontium aluminum polyphosphate has strong corrosion inhibition effect in the beginning of immersion, however, this effect becomes weaker at the end of immersion as compared with the effects of cerium cinnamate and strontium chromate. The corrosion protection behaviour of the epoxy coatings containing the above pigments was studied by electrochemical impedance spectra (EIS). The results show that the corrosion resistance of epoxy coating containing 1% cerium cinnamate is higher than the epoxy coatings containing the other two pigments.
Key words: Cerium cinnamate; Aluminium alloy; Inhibitor pigment; Electrochemistry impedance spectra; Corrosion inhibition

1. 前言

含有铬酸盐（铬酸锌或铬酸锶）的环氧涂层可以为轨道交通用7XXX铝合金提供良好的腐蚀保护作用。因此，含铬酸盐的环氧底漆得到普遍应用。然而，由于铬酸盐有毒，其应用正逐渐受到限制甚至禁止使用。近年来，工业界和学术界致力于发展新型环保的抑制剂颜料，以便取代有毒的铬酸盐颜料 [1-3]。

铬酸盐之所以得到广泛的应用，因为其有如下的几个特点：低的溶解度、对金属合金的良好腐蚀抑制能力和在有机涂层中缓慢释放的能力。寻找铬酸盐替代物的挑战在于新型颜料要同时满足以上的几个条件 [4]。目前，对于铝合金的防护，传统的无机盐类颜料仍然受到关注，如磷酸盐和钼酸盐等，但关于这类的新型颜料发展缓慢。钒酸盐也被报道对铝合金具有良好的腐蚀抑制能力 [5]，但这种颜料由于成本较高，商业化存在困难。基于有机酸根和稀土离子对铝合金阴阳极反应的协同抑制作用，研究者发展了针对铝合金防护的有机酸根稀土盐颜料 [6, 7]。研究表明，这种颜料对航空用2XXX铝合金具有良好的腐蚀防护能力。

针对轨道交通用7XXX铝合金，本工作研究了典型的有机酸根稀土盐颜料-肉桂酸铈对此合金的腐蚀防护行为。对比两种商业化颜料，采用扫描电镜研究了腐蚀液浸泡后，铝合金表面形貌的变化；采用极化曲线测试技术，对铝合金在浸泡过程中的电化学行为进行了研究；采用电化学交流阻抗技术，对比研究了环氧涂层的腐蚀防护能力。

2. 实验方法

基材采用 7XXX 铝合金，用于铝合金基材浸泡的实验试样小大为 10 mm × 10 mm × 8 mm。表面积为 1×1 cm^2 的铝合金试样，用砂纸逐级打磨并抛光，乙醇清

洗后备用。将除被浸泡面之外的其余面用环氧封装。用于极化曲线测试的试样大小为 10 mm × 10 mm × 8 mm，采用环氧封装，并在被测面（1×1 cm^2）的对面焊接铜导线，制备成工作电极。用于环氧涂层电化学交流阻抗实验的铝合金基材大小为 50 mm × 50 mm × 8 mm，砂纸打磨至 800#，丙酮除油，乙醇清洗后备用。在 5×5 cm^2 的基材表面喷涂环氧清漆（E20#树脂：650#固化剂=2.5：1）和含有1%的铬酸锶（SrCr）、肉桂酸铈（CeCin）或改性多聚磷酸锶铝（SrAl）的环氧清漆，干燥 7 天后备用，采用 DeFelsko 公司 PosiTector 6000 型测厚仪测试涂层厚度，干膜厚度为 30±2 μm。

浸泡溶液采用 0.05mol/L NaCl, 0.05 mol/L NaCl + 饱和 SrAl，0.05 mol/L NaCl + 饱和 CeCin，0.05 mol/L NaCl + 饱和 SrCr。铝合金试样浸泡 10d 后，用扫描电镜（XL30 型 ESEM, Philips）观察试样表面形貌，X 射线能谱仪（EDS）分析试样表面元素成分和含量。

极化曲线和电化学阻抗测试采用EG&G 273恒电位仪和与计算机相连的5210锁相放大器。在测试极化曲线和交流阻抗前，工作电极分别浸泡5 min和30 min。在极化曲线和交流阻抗测试中，测试系统采用三电极系统，即饱和甘汞电极作为参比电极，铂电极作为对电极，试样作为工作电极。极化曲线的扫描速率为0.3 mV/s。电化学阻抗测试的频率范围为100 kHz到10 mHz，扰动电位为20 mV。电化学阻抗数据采用Zsimpwin软件进行分析。电化学测试中，测试3个平行试样以检验结果的重复性。

3. 结果与讨论

3.1 浸泡形貌

7XXX铝合金在0.05mol/L NaCl溶液和含有饱和SrAl、饱和CeCin或饱和SrCr的0.05 mol/L NaCl溶液中浸泡10d后，铝合金表面SEM形貌和EDS能谱如图1所示。如图1a所示，经过0.05 mol/L NaCl溶液浸泡后，铝合金表面形成了大量的腐蚀产物。EDS谱显示铝合金表面有大量的O（40.6%，原子分数）存在，可确定腐蚀产物为Al_2O_3。除了表面形成腐蚀产物外，铝合金表面形成了如红色标记圈内所示明显的腐蚀坑。如图1b所示，经过含有饱和SrAl的0.05 mol/L NaCl浸泡后，铝合金表面有明显的颜料粘附，局部形成了大的腐蚀坑，腐蚀坑处的EDS能谱显示O的含量为31.6%（原子分数），表明已经生成了Al_2O_3的腐蚀产物。对比而言，

经过含有饱和CeCin或饱和SrCr的0.05 mol/L NaCl浸泡后，铝合金表面未发现腐蚀。EDS能谱显示，铝合金表面元素仅为Al（98 %，原子分数）和Zn (2 %，原子分数)，而这两种元素均为铝合金基体的元素。

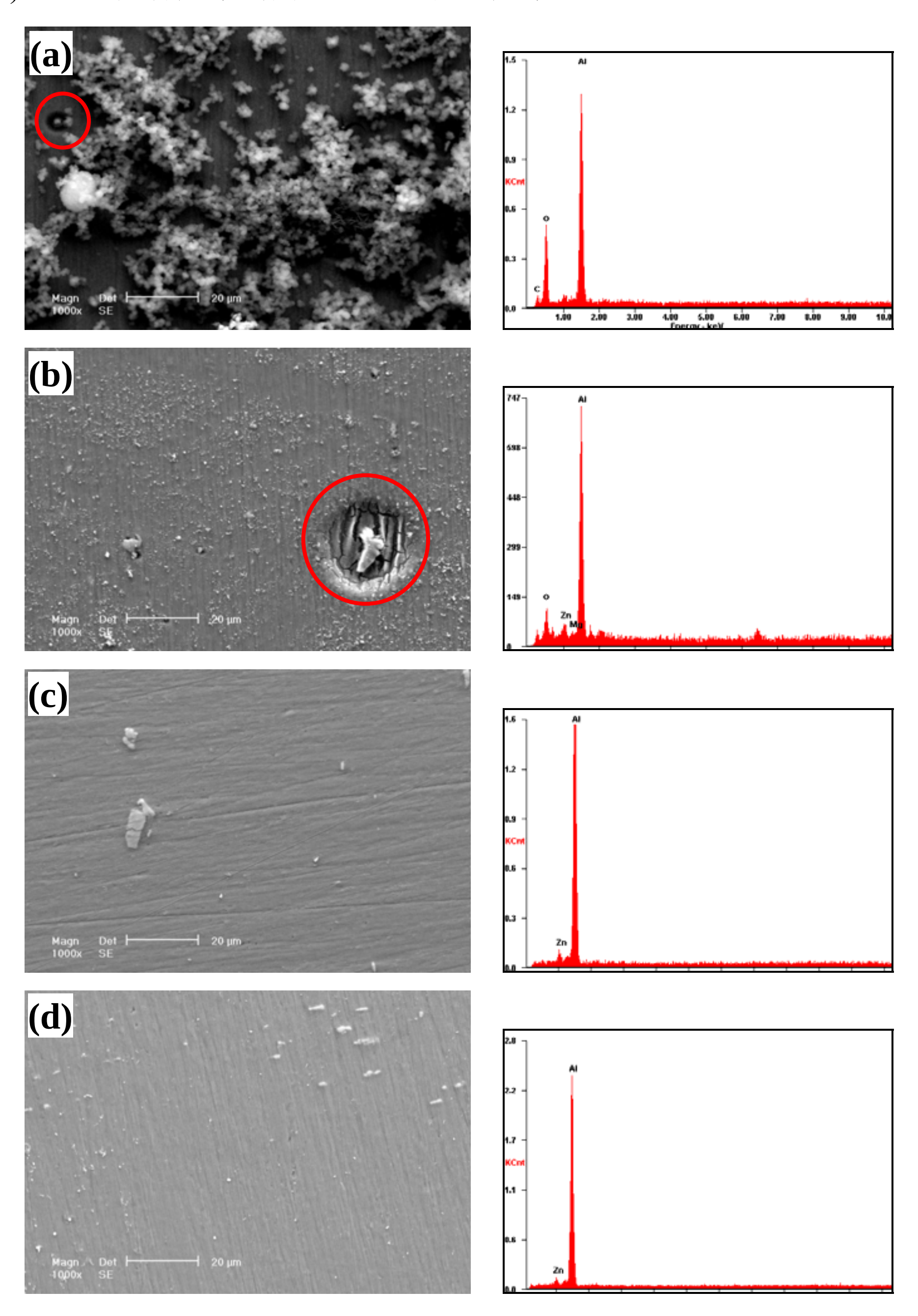


图 1 7XXX 铝合金在(a) 0.05 M NaCl，(b) 0.05 M NaCl + 饱和 SrAl, (c) 0.05 M NaCl + 饱和 CeCin，(d) 0.05 M NaCl + 饱和 SrCr 溶液中浸泡 10 天后的形貌和元素分布

Fig. 1 SEM morphologies and EDS spectra of 7XXX aluminium alloy after 10 days of immersion in 0.05 M NaCl solution (a) without inhibitor, (b) with saturated SrAl, (c) with saturated CeCin and (d)with saturated SrCr

3.2 极化曲线

7XXX铝合金在0.05 mol/L NaCl溶液，和含有饱和SrAl、饱和CeCin或饱和SrCr的0.05 mol/L NaCl溶液中浸泡0 h, 72 h和168 h后的极化曲线分别如图2、图3和图4所示。通过拟合得到I_{corr}和E_{corr}数值如表1所示。在浸泡0 h时，电流密度最小的试样为浸泡在含有饱和SrAl的NaCl溶液中的铝合金，这个结果可能与SrAl在铝合金表面的沉积有关，SrAl的粘附和沉积在浸泡的初始阶段阻止了铝合金的阴阳极反应。图1b可见这种SrAl在铝合金表面的沉积。在含有CeCin的0.05 mol/L NaCl溶液中浸泡的铝合金试样，其电流密度接近在0.05 mol/L NaCl溶液中浸泡的铝合金试样的电流密度。在含有SrCr的0.05 M NaCl溶液中浸泡的铝合金试样，其电流密度比在0.05 M NaCl溶液中浸泡的铝合金试样的电流密度小一个数量级。当浸泡时间为72 h时，在含有SrCr的0.05 mol/L NaCl溶液中浸泡的铝合金试样，其电流密度与含有SrAl的0.05 M NaCl溶液中浸泡的铝合金在一个数量级（10^{-9} A/cm^2），远小于在0.05 mol/L NaCl溶液中浸泡的铝合金试样的电流密度；此时，在含有CeCin的0.05 mol/L NaCl溶液中浸泡的铝合金，其电流密度（10^{-7} A/cm^2）比在对比溶液（0.05 mol/L NaCl）中的（10^{-6} A/cm^2）小一个数量级。当浸泡时间为168 h时，在含有SrCr的0.05 mol/L NaCl溶液中浸泡的铝合金试样仍然具有最小的电流密度，其次为含有CeCin的0.05 mol/L NaCl溶液中浸泡的铝合金试样的电流密度；此时，在含有SrAl的0.05 mol/L NaCl溶液中浸泡的铝合金试样的电流密度接近对比溶液浸泡的铝合金的电流密度，表明这种溶液后期对铝合金腐蚀无明显抑制作用。由于SrAl对铝合金的腐蚀抑制作用以沉积覆盖作用为主，因此其对铝合金的腐蚀抑制主要体现为阳极抑制作用。SrCr和CeCin对铝合金的腐蚀抑制表现为阳极和阴极的联合抑制作用。

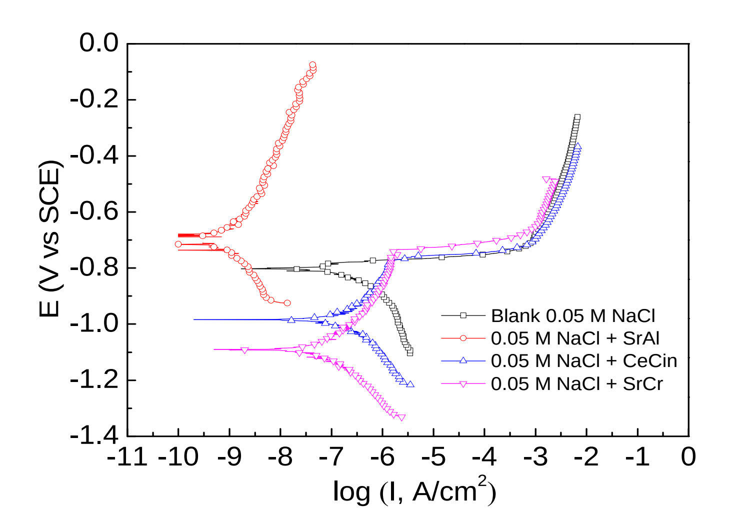


图 2 7XXX 铝合金在(a) 0.05 M NaCl，(b) 0.05 M NaCl + 饱和 SrAl, (c) 0.05 M NaCl + 饱和 CeCin，(d) 0.05 M NaCl + 饱和 SrCr 中浸泡 0 h 的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves for 7XXX aluminium alloy samples after 0 h of immersion in (a) 0.05 M NaCl, (b) 0.05 M NaCl saturated with SrAl, (c) 0.05 M NaCl saturated with CeCin, and (d) 0.05 M NaCl saturated with SrCr

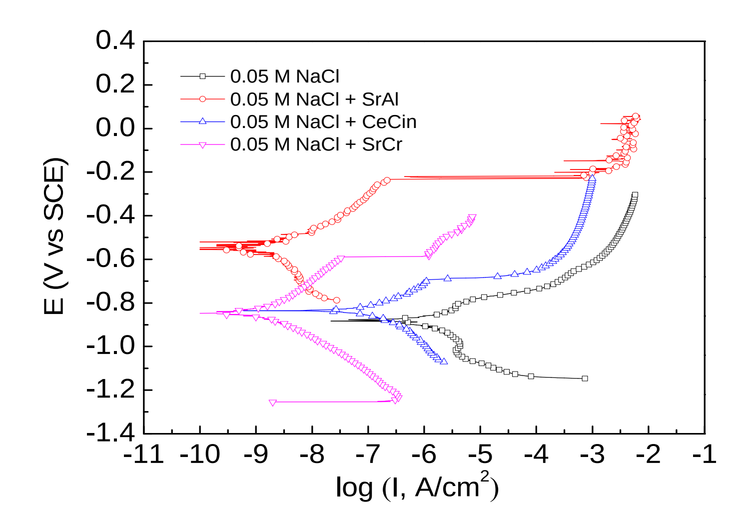


图 3 7XXX 铝合金在(a) 0.05 M NaCl，(b) 0.05 M NaCl + 饱和 SrAl, (c) 0.05 M NaCl + 饱和 CeCin，(d) 0.05 M NaCl + 饱和 SrCr 中浸泡 72 h 的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves for 7XXX aluminium alloy samples after 72 h of immersion in (a) 0.05 M NaCl, (b) 0.05 M NaCl saturated with SrAl, (c) 0.05 M NaCl saturated with CeCin, and (d) 0.05 M NaCl saturated with SrCr

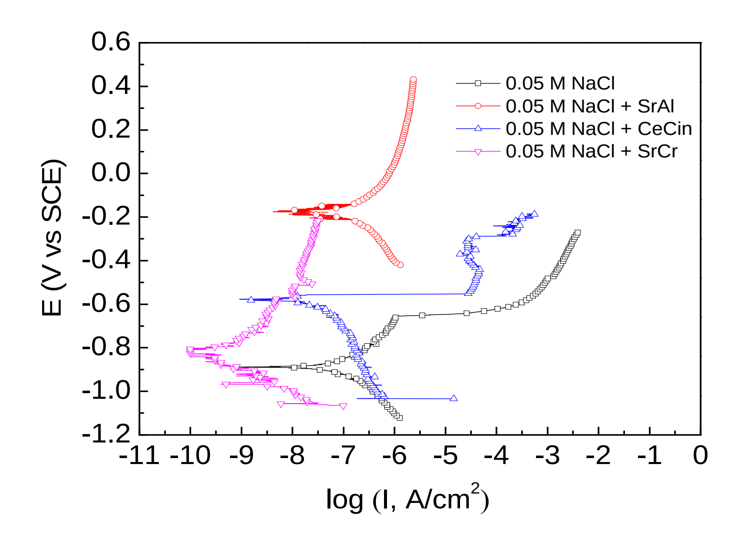


图 4 7XXX 铝合金在(a) 0.05 M NaCl，(b) 0.05 M NaCl + 饱和 SrAl, (c) 0.05 M NaCl + 饱和 CeCin，(d) 0.05 M NaCl + 饱和 SrCr 中浸泡 168 h 的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves for 7XXX aluminium alloy samples after 168 h of immersion in (a) 0.05 M NaCl, (b) 0.05 M NaCl saturated with SrAl, (c) 0.05 M NaCl saturated with CeCin, and (d) 0.05 M NaCl saturated with SrCr

表1 极化曲线拟合获得的I_{corr}和E_{corr}数值

Table 1 The values of I_{corr} and E_{corr} by fitting polarization curves

浸泡时间（h）	腐蚀介质	I_{corr}（A/cm^2）	E_{corr}（V/SCE）
0	0.05 M NaCl	1.90E-07	-0.80
	0.05 M NaCl + SrAl	6.13E-10	-0.70
	0.05 M NaCl + CeCin	1.75E-07	-0.98
	0.05 M NaCl + SrCr	6.60E-08	-1.09
72	0.05 M NaCl	1.25E-06	-0.88
	0.05 M NaCl + SrAl	2.34E-09	-0.55
	0.05 M NaCl + CeCin	1.23E-07	-0.84
	0.05 M NaCl + SrCr	1.46E-09	-0.85
168	0.05 M NaCl	7.52E-08	-0.89
	0.05 M NaCl + SrAl	8.64E-08	-0.18
	0.05 M NaCl + CeCin	2.54E-08	-0.58
	0.05 M NaCl + SrCr	6.02E-10	-0.84

3.3 涂层电化学阻抗谱

涂层的腐蚀过程可以用电化学阻抗谱来评价和分析。用等效电路拟合电化学阻抗谱数据，可以得到等效电路中相应电化学元件的参数。通过比较这些参数，

也可获得涂层腐蚀过程中的信息。图5至图8分别给出了涂层浸泡0，120，500和1500 h后，涂层电化学阻抗谱的变化。根据涂层的阻抗特征，在浸泡过程中，电化学阻抗谱可由图9所示的等效电路来拟合，拟合结果如表2所示。由图5可见，在浸泡开始浸泡时（0 h），由于树脂本身特性，涂层吸水较快，涂层已经出现两个时间常数的特征，涂层阻抗谱均可以用具有两个时间常数的等效电路拟合。从低频数值（10^{-2} Hz）来看，清漆的值最低。但从拟合的数值看，涂层电阻（R_{po}）值，含有SrCr的涂层电阻值最低。当浸泡到120 和500 h后，仍然是清漆的低频阻抗模值最低。在浸泡到120 和500 h后，由于抑制剂颜料对基材腐蚀的修复效应，含有CeCin涂层的电化学阻抗谱可由含有一个时间常数的等效电路拟合，而其他涂层的电化学阻抗谱则仍由含有两个时间常数的等效电流拟合。在浸泡120和500 h时，含有CeCin和SrAl的涂层拟合后的R_{po}值较高，为10^8 ohm cm^2数量级，高于含有SrCr的涂层（10^7 ohm cm^2数量级）和清漆（10^6 ohm cm^2数量级）。当浸泡到1500 h后，含有CeCin的涂层低频阻抗模值和拟合后的R_{po}（10^8 ohm cm^2数量级）值均最大，体现了CeCin对铝合金基材腐蚀的愈合效应明显。比较而言，含有SrCr的涂层和清漆的R_{po}值已经下降到10^5 ohm cm^2数量级，表明腐蚀介质对涂层破坏造成的作用比较明显。这个结果同时说明，在NaCl溶液浸泡过程中，1%含量的SrCr对涂层基材腐蚀的修复作用并不明显，需要增强这种修复作用可能需要高含量的SrCr。对比而言，1%的CeCin就可以明显抑制环氧涂层下的基材腐蚀，这可能与其具有响应pH值变化的可控释放能力有关。环氧涂层自由膜的浸泡实验发现，Ce^{3+}在酸性条件（pH=1和3）和碱性条件（pH=9）下，均能从涂层中有效释放 [8]。在腐蚀液从涂层中渗透到达铝合金基材后，能够导致铝合金腐蚀，在涂层/铝合金界面处形成微环境的pH值变化，这种变化导致Ce^{3+}可以与OH^-形成Ce的氧化物或氢氧化物，抑制铝合金腐蚀的扩展，其反应式如下所示，

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^- \quad (1)$$

$$Ce^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Ce(OH)_3\downarrow \quad (2)$$

$$4Ce^{3+} + O_2 + 4OH^- + 2H_2O \longrightarrow 4Ce(OH)_2^{2+} \quad (3)$$

$$Ce(OH)_2^{2+} + 2OH^- \longrightarrow CeO_2\downarrow + 2H_2O \quad (4)$$

Ce^{3+}形成的抑制铝合金腐蚀的主要产物为$Ce(OH)_3$和CeO_2。由于1%的CeCin具有从环氧涂层中向外释放并抑制铝合金基材腐蚀的能力，所以掺杂这种抑制剂颜料的环氧涂层在腐蚀液浸泡过程中具有优异的耐腐蚀能力。

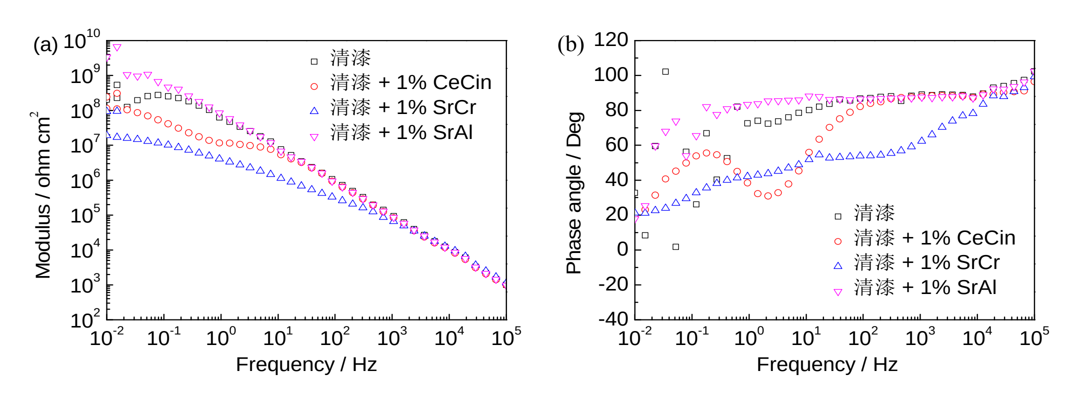


图 5 环氧清漆，含有 1%SrAl、CeCin 或 SrCr 的环氧清漆在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 0 h 的 Bode 图

Fig. 5 Bode plots for the coated sample without and with doping 1% SrAl, CeCin or SrCr after 0 h of immersion in 3.5% NaCl

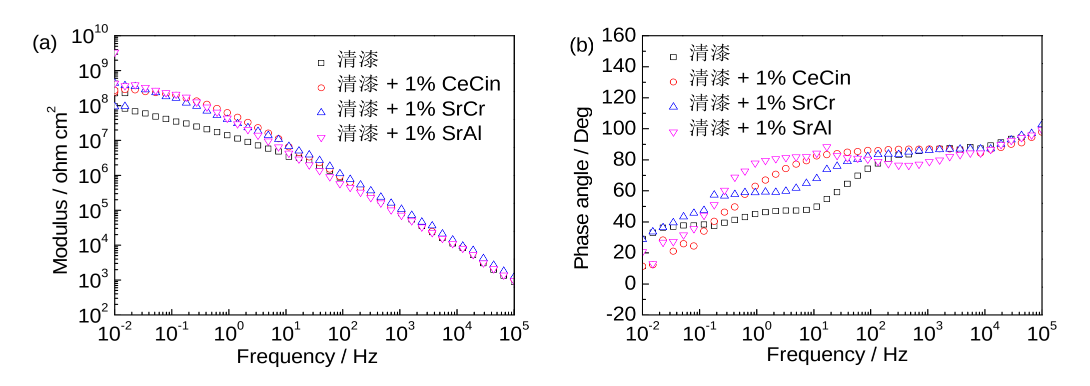


图 6 环氧清漆，含有 1%SrAl、CeCin 或 SrCr 的环氧清漆在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 120 h 的 Bode 图

Fig. 6 Bode plots for the coated sample without and with doping 1% SrAl, CeCin or SrCr after 120 h of immersion in 3.5% NaCl

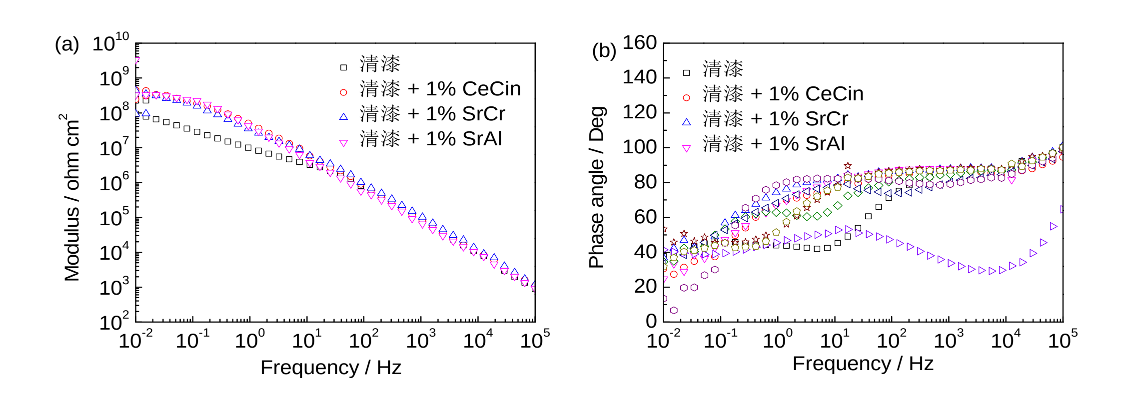


图 7 环氧清漆，含有 1% SrAl、CeCin 或 SrCr 的环氧清漆在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 500 h 的 Bode 图

Fig.7 Bode plots for the coated sample without and with doping 1% SrAl, CeCin or SrCr after 500 h of immersion in 3.5% NaCl

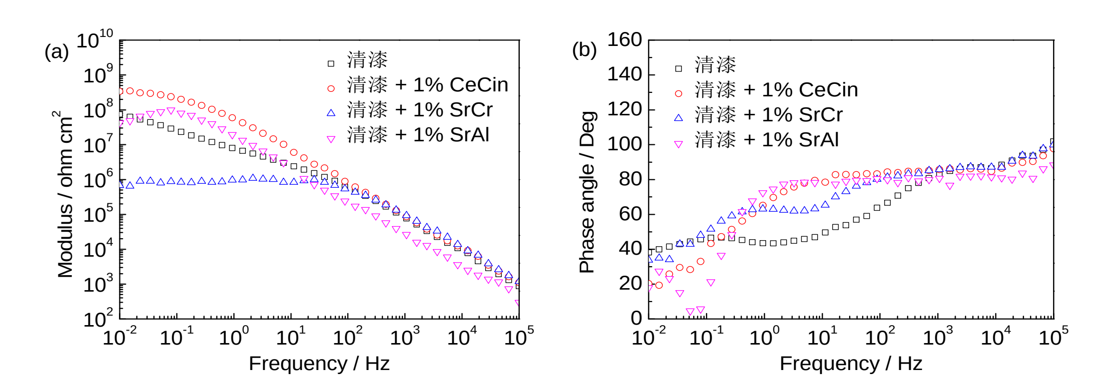


图 8 环氧清漆，含有 1% SrAl、CeCin 或 SrCr 的环氧清漆在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1500 h 的 Bode 图

Fig. 8 Bode plots for the coated sample without and with doping 1% SrAl, CeCin or SrCr after 1500 h of immersion in 3.5% NaCl

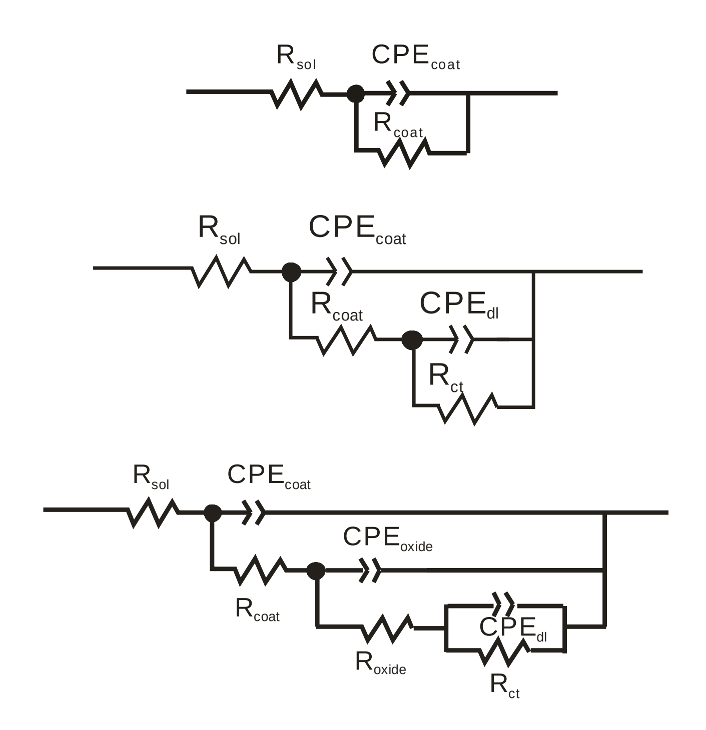


图 9 用于拟合涂层浸泡过程中电化学阻抗谱的等效电路

Fig. 9 Equivalent electric circuits (EECs) for fitting EIS data for coated samples during immersion

表 2 环氧清漆和含有抑制剂颜料的环氧清漆阻抗谱拟合的参数

Table 2 Circuit parameters for the epoxy vanish and the epoxy vanish doped with anticorrosive pigments

时间（h）	涂层种类	拟合参数值	
		R_{po}	Q_{coat}
0	清漆	7.44E+07	1.76E-09
	清漆 ＋1% SrAl	1.19E+09	2.05E-09
	清漆 ＋1% CeCin	1.03E+07	3.13E-08
	清漆 ＋1% SrCr	4.55E+04	1.37E-09
120	清漆	2.34E+06	1.84E-09
	清漆 ＋1% SrAl	3.31E+08	4.32E-09
	清漆 ＋1% CeCin	2.62E+08	2.65E-09
	清漆 ＋1% SrCr	1.25E+07	1.64E-09
500	清漆	2.66E+06	2.03E-09
	清漆 ＋1% SrAl	3.46E+08	4.40E-09
	清漆 ＋1% CeCin	3.91E+08	3.54E-09
	清漆 ＋1% SrCr	1.14E+07	2.04E-09
1500	清漆	6.05E+05	1.91E-09
	清漆 ＋1% SrAl	8.21E+07	9.08E-09
	清漆 ＋1% CeCin	2.81E+08	3.11E-09
	清漆 ＋1% SrCr	1.99E+05	3.61E-09

4. 结论

（1）浸泡实验后7XXX铝合金的形貌特征表明，在0.05 mol/L NaCl溶液中的肉桂酸铈和铬酸锶对7XXX铝合金的腐蚀抑制作用比较明显。极化曲线的结果表明，在浸泡前期，改性多聚磷酸锶铝对铝合金腐蚀具有较强的腐蚀抑制能力；到浸泡后期，这种能力明显低于肉桂酸铈和铬酸锶的抑制能力。

（2）通过添加1%的肉桂酸铈，环氧涂层的耐腐蚀性能得到明显的改善，其对涂层下7XXX铝合金基材腐蚀的抑制效应明显优于改性多聚磷酸锶铝和铬酸锶。

参考文献

[1] Twite R L, Bierwagen G P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys [J]. Prog.Org. Coat., 1998, 33: 91

[2] Clark W J, Ramsey J D, McCreery R L, et al. A galvanic corrosion approach to investigating chromate effects on aluminum alloy 2024-T3 [J]. J. Electrochem. Soc., 2002, 149B: B179

[3] Ilevbare G O, Scully J R. Oxygen reduction reaction kinetics on chromate conversion coated Al-Cu, Al-Cu-Mg, and Al-Cu-Mn-Fe intermetallic compounds [J]. J. Electrochem. Soc., 2011, 48: B196

[4] Sinko J. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings [J]. Prog.Org. Coat., 2001, 42: 267

[5] Iannuzzi M, Young T, Frankel G S. Aluminum alloy corrosion inhibition by vanadates [J]. J. Electrochem. Soc., 2006, 153(12): B553

[6] Shi H W, Han En-Hou, Liu F C. Corrosion protection of aluminium alloy 2024-T3 in 0.05 M NaCl by cerium cinnamate [J]. Corros. Sci., 2011, 53: 2374

[7] Hu T H, Shi H W, Wei T, et al. Cerium tartrate as a corrosion inhibitor for AA 2024-T3 [J]. Corros. Sci., 2015, 95: 152

[8] Shi H W, Han E-H, Lamaka S V, et al. Cerium cinnamate as an environmentally benign inhibitor pigment for epoxy coatings on AA 2024-T3 [J]. Prog.Org. Coat., 2014, 77: 765